Zur Kenntnis
der
Rosinduline.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt von
Friedrich Denckmann
aus Minden.

Tag der Prüfung: 25. Juli 1894.

Erlangen.
Kgl. bayer. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1895.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Arbeit, sowie für das mir stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0138

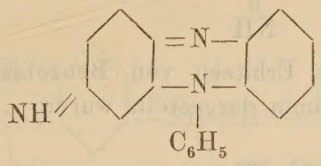
Einleitung.

Nachdem die Induline schon im Jahre 1863 von Caro entdeckt und sogar fabrikmässig dargestellt worden waren, haben viele Forscher versucht, die chemische Struktur dieser schönen Farbstoffe aufzuklären. Erst durch die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp „Studien in der Indulingruppe“[1]) ist die complicierte Konstitution der Induline völlig klargelegt.

Danach unterscheidet man die Gruppen:

1. Benzolinduline,
2. Rosinduline,
3. Naphtinduline.

Das einfachste Benzolindulin wird durch Zusammenschmelzen von Amidoazobenzol und Anilin dargestellt und besitzt folgende Konstitution $C_{18}H_{13}N_3$:

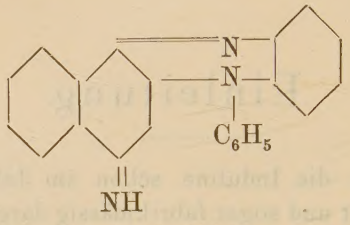


Während die Benzolinduline blaue, schwer krystallisierende Farbstoffe vorstellen, treten uns in den Rosindulinen weit schönere, rotfärbende Körper entgegen, die sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Sie unterscheiden sich auch dadurch von den Benzolindulinen, dass sie conc. Schwefelsäure dunkelgrün färben,

[1]) Annal. 256, 233. 262, 237. 266, 249. 272, 306.

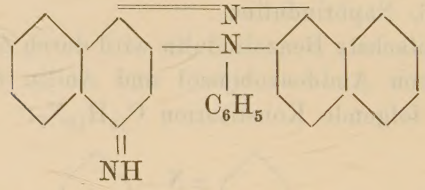
während Benzolinduline darin mit roter bis violetter Farbe löslich sind.

Der einfachste Repräsentant dieser Gruppe ist das Rosindulin $C_{22}H_{15}N_3$:



Dasselbe wurde durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck erhalten.[1]) Die dritte Gruppe endlich, die Naphtinduline, sind vor den anderen ausgezeichnet durch die prachtvolle Fluorescenz ihrer Lösungen.

Der Grundtypus dieser Gruppe ist das Naphtindulin $C_{26}H_{18}N_3$:



welches durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit α-Naphtylamin dargestellt wurde.

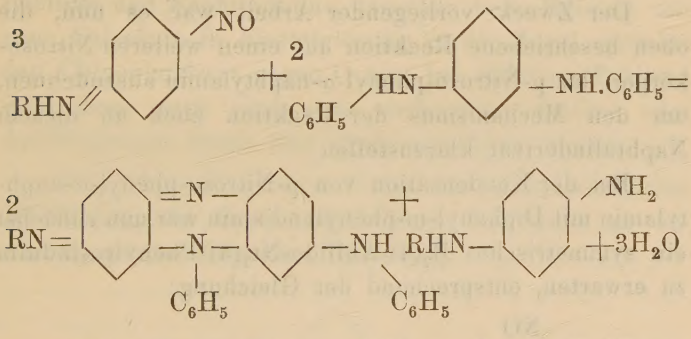
---

[1]) Annalen 256, 236.

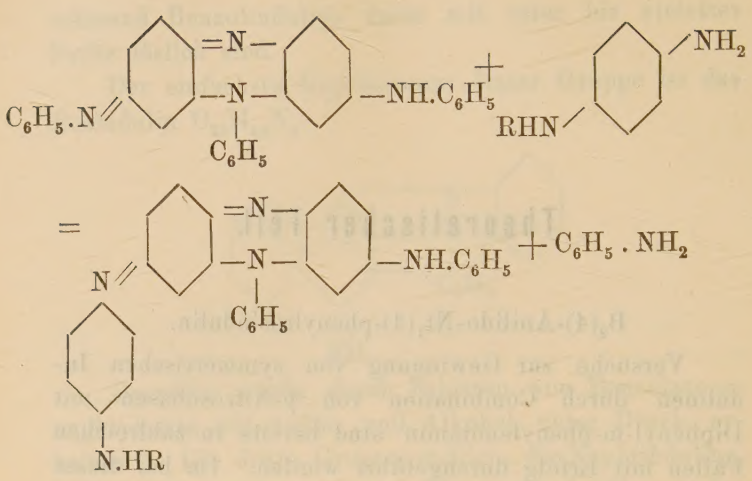
Theoretischer Teil.

$B_2(4)$-Anilido-$Nt_1(4)$-phenylrosindulin.

Versuche zur Gewinnung von symmetrischen Indulinen durch Combination von p-Nitrosobasen mit Diphenyl-m-phenylendiamin sind bereits in zahlreichen Fällen mit Erfolg durchgeführt worden. Da bei dieser Reaktion als ständiges Nebenprodukt ein farbloser Körper resultiert, welcher aus der Nitrosobase durch Reduktion der Nitrosogruppe zur Amidogruppe entsteht, lässt sich die Reaktion allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken:



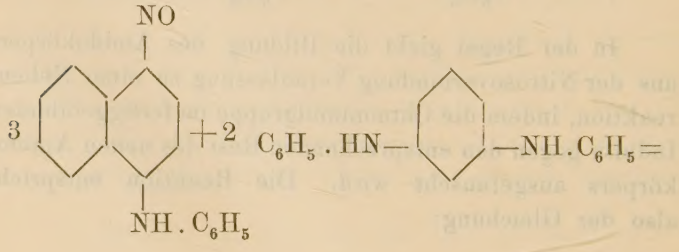
In der Regel giebt die Bildung des Amidokörpers aus der Nitrosoverbindung Veranlassung zu einer Nebenreaktion, indem die Chinonimidgruppe im fertiggebildeten Indulin gegen den entsprechenden Rest des neuen Amidokörpers ausgetauscht wird. Die Reaktion entspricht also der Gleichung:

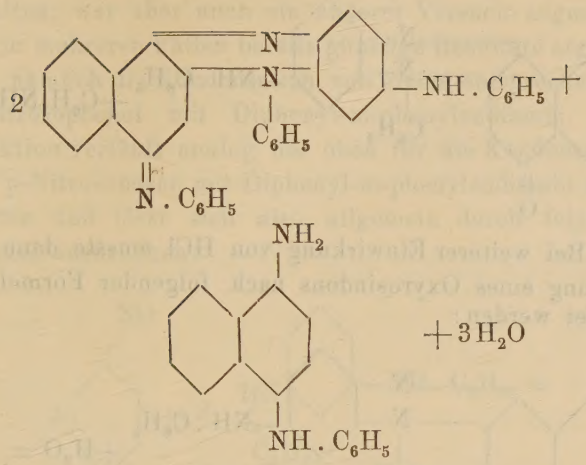


Das Reaktionsgemisch enthält also, abgesehen von unveränderter Ausgangssubstanz drei Körper, und zwar erstens das Indulin der Gleichung I, zweitens den durch Reduktion der Nitrosoverbindung erhaltenen Amidokörper und drittens das Indulin der Gleichung II.

Der Zweck vorliegender Arbeit war es nun, die oben beschriebene Reaktion auf einen weiteren Nitrosokörper, das p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin auszudehnen, um den Mechanismus der Reaktion auch an diesem Naphtalinderivat klarzustellen.

Bei der Kondensation von p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin mit Diphenyl-m-phenylendiamin war nun zunächst ein symmetrisches $B_2(4)$-Anilido-$Nt_1(4)$-Phenylrosindulin zu erwarten, entsprechend der Gleichung:

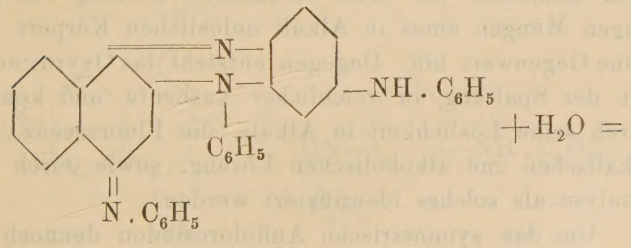


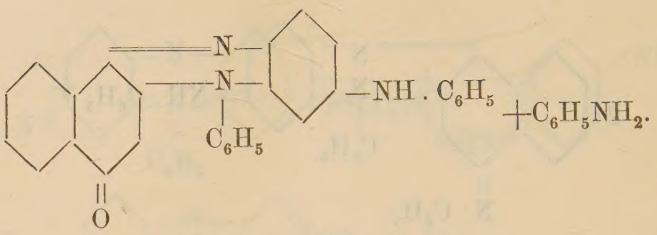


In der That entsprach das Reaktionsprodukt nach der Analyse und seinem sonstigen Verhalten der obigen Indulinformel. Ein sicherer Beweis für seine Konstitution wurde durch Spaltungsversuche erbracht.

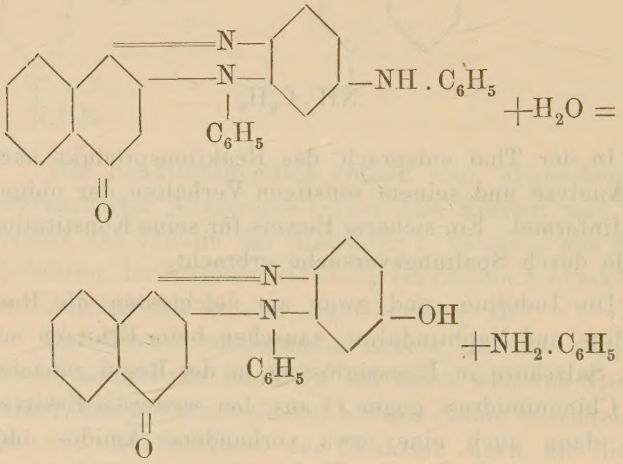
Die Induline, und zwar am leichtesten die Rosinduline und Naphtinduline, tauschen beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in Eisessiglösung in der Regel zunächst den Chinonimidrest gegen O aus, bei weiterem Erhitzen wird dann auch eine etwa vorhandene Amido- oder Anilidogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt.

Nach obiger Konstutionsformel war demnach zunächst die Bildung des $B_2(4)$-Anilido-$Nt_1(4)$ Rosindons zu erwarten, gemäss folgender Gleichung:





Bei weiterer Einwirkung von HCl musste dann die Bildung eines Oxyrosindons nach folgender Formel erwartet werden:

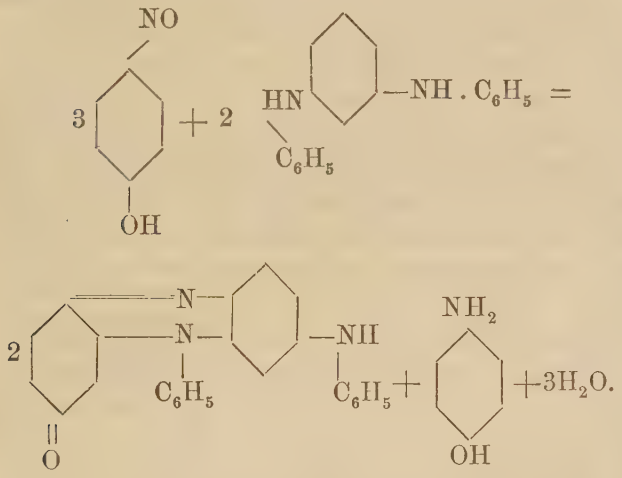


und wäre das erhaltene Oxyprodukt als $B_2(4)$-Oxy-$Nt_1(4)$-Rosindon zu bezeichnen.

Obgleich es nicht gelang, den ersten Körper in genügender Menge und Reinheit zu erhalten, so deutet doch immerhin die stets beobachtete Bildung von geringen Mengen eines in Alkali unlöslichen Körpers auf seine Gegenwart hin. Dagegen entsteht das Oxyrosindon bei der Spaltung in reichlicher Ausbeute und konnte durch seine Löslichkeit in Alkali, die Fluorescenz der alkalischen und alkoholischen Lösung, sowie durch die Analyse als solches identifiziert werden.

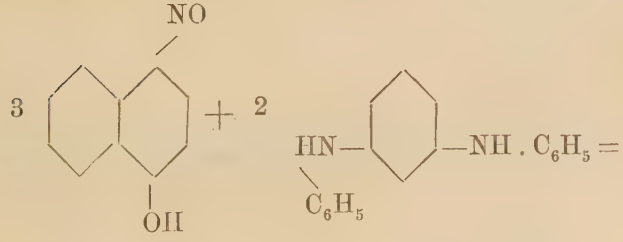
Um das symmetrische Anilidorosindon dennoch zu

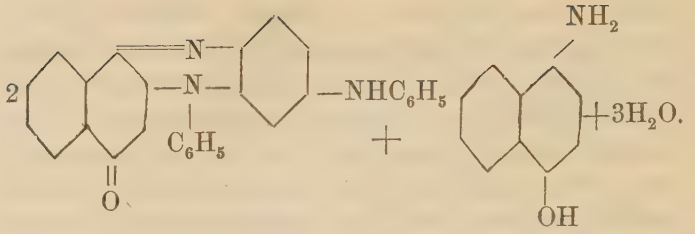
erhalten, war aber auch ein anderer Versuch angezeigt, der in mehreren Fällen bereits günstige Resultate ergeben hat, nämlich die Kondensation von einem entsprechenden p-Nitrosophenol mit Diphenyl-m-phenylendiamin. Die Reaktion verläuft analog der oben für die Kondensation von p-Nitrosobasen mit Diphenyl-m-phenylendiamin skizzierten und lässt sich also allgemein durch folgende Formel ausdrücken:



Um zum symmetrischen Anilidorosindon zu gelangen, musste man demnach α-Nitroso-α-Naphtol mit Diphenyl-m-phenylendiamin kombinieren.

Der Vorgang wäre durch die Gleichung auszudrücken:

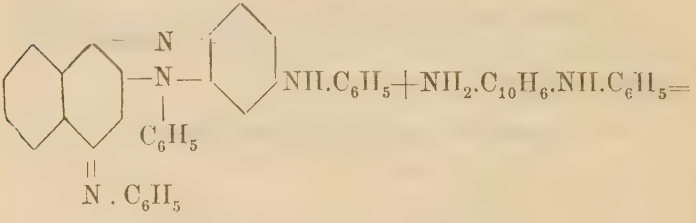


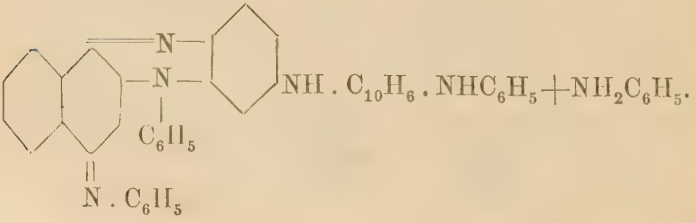


Leider hat auch dieser Versuch nicht zu dem gewünschten Resultat geführt, insofern als das Reaktionsprodukt nicht krystallisiert zu erhalten war, und deshalb von einer Analyse abgesehen werden musste.

Wie bereits oben angegeben, ist bei der Bildung symmetrischer Induline aus p-Nitrosobasen und Diphenyl-m-phenylendiamin nicht selten die Entstehung eines zweiten Indulins zu beobachten, bei welchem die Anilidogruppe des ersten Indulins durch den, aus der Nitrosobase durch Reduktion entstandenen Amidokörper, ersetzt ist.

Im vorliegenden Fall wird das angewendete p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin reduziert zu p-Amidophenyl-α-naphtylamin, und der Eintritt des letzteren an Stelle der Anilidogruppe im symmetrischen Anilidophenylrosindulin musste nach folgender Formel verlaufen:



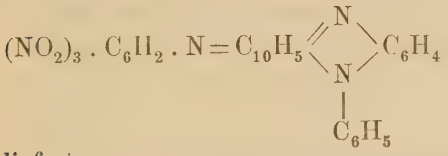


Thatsächlich entsteht nun bei der Kondensation von p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin mit Diphenyl-m-phenylendiamin, ausser dem bereits genannten symmetrischen Anilidophenylrosindulin, ein zweiter Farbstoff; indessen stimmt die Analyse nicht auf obige Formel und hat sich überhaupt kein treffender Ausdruck für das Ergebnis derselben auffinden lassen.

Nitrophenylrosinduline und deren Spaltungsprodukte.

Im Anschluss an vorstehend beschriebene Versuche wurden noch einige Substitutionsprodukte des Phenylrosindulins näher untersucht, um die Kenntnis dieses schönen Körpers und seiner Derivate zu erweitern. So wurde zunächst ein Mononitrophenylrosindulin aus Phenylrosindulin durch Einwirkung von Kalisalpeter und engl. H_2SO_4 gewonnen und seine Formel durch die Analyse festgestellt.

Zur Ermittelung der Stellung der Nitrogruppe wurde eine Spaltung vorgenommen. Dabei resultierte das bekannte Rosindon vom Schmelzpunkt 256°. Daneben konnte ein Nitroanilin nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Frage, ob die Nitrogruppe im eigentlichen Rosindulinkern ihren Platz hat, bei der Spaltung also ebenfalls entfernt wird, oder ob sie an der Phenylgruppe sitzt, bleibt somit offen. Bei energischerer Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylrosindulin entsteht ein Trinitro-phenylrosindulin, welches bei der Analyse für die Formel:



$$(NO_2)_3 . C_6H_2 . N = C_{10}H_5 \begin{array}{c} \diagup\!\!\!\diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ C_6H_5 \end{array} C_6H_4$$

stimmende Zahlen lieferte.

Auch die Spaltung dieses Körpers ergab, wie die der Monoverbindung, Rosindon.

Nitrorosindon und Amidorosindon.

Zur Sicherstellung obiger Ergebnisse war es wünschenswert, auch ein nitriertes Rosindon kennen zu lernen. Dasselbe wurde in der That durch Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Rosindon in Eisessig dargestellt. Es unterscheidet sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, von denen es nur schwer aufgenommen wird, sowie durch sein Aussehen — hellrote Nadeln — wesentlich vom Rosindon. Der Eintritt einer Nitrogruppe konnte aber auch mit Sicherheit durch das Ergebnis eines Reduktionsversuchs, bei welchem ein Amidorosindon erhalten wurde, festgestellt werden. Die Reduktion gelingt mit Zinkstaub und Eisessig. Dabei wird die Lösung zunächst farblos, küpt sich aber an der Luft sofort wieder. Der schliesslich erhaltene Farbstoff unterscheidet sich vom Rosindon wesentlich durch seine weit blauere Farbe.

Experimenteller Teil.

B_2(4)-Anilido-Nt_1(4)-Phenylrosindulin.

Das zur synthetischen Darstellung des Rosindulins erforderliche p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin wurde nach den Angaben von O. Fischer und E. Hepp[1]) aus Phenyl-α-naphtylamin durch Bildung des Nitrosamins und Umlagerung der Nitrosogruppe mit alkoholischer Salzsäure in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen[1]).

Die Kondensation von p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin mit Diphenyl-m-phenylendiamin wird in der Weise ausgeführt, dass 3 Moleküle p-Nitroso-phenyl-α-naphtylamin mit 2 Molekülen Diphenyl-m-phenylendiamin unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst werden. Man erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und schüttelt beständig um. Die Lösung färbt sich zunächst grünlich, bei längerem Stehen schlägt die Farbe in violettblau um. Nach etwa zwölfstündigem Stehen in der Kälte scheidet sich das salzs. Salz des Reaktionsproduktes als violettblaues Pulver ab, welches abgesaugt und mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen wird.

Das salzs. Salz löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe; bei Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in blau um, und der Farbstoff fällt aus. Das Salz ist in Alkohol schwer, in Eisessig leichter mit blauer Farbe löslich.

Zur Analyse wurde es aus abs. Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert und in violetten, metallschimmernden Kryställchen erhalten.

---

[1]) B. 20, 1247.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab für: 0,3780 gr angew. Substanz 0,1044 gr AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{24}N_4 . Cl$:
Cl % = 6,80.	6,77.

Zur Umwandlung des salzs. Salzes in die Base wurde dasselbe in heissem Alkohol gelöst, und verdünnte heisse Natronlauge sowie heisses Wasser zugesetzt. Die Base fiel als grünschwarzes Pulver aus, wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Man krystallisiert aus wenig Benzol um, indem man längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Base in schönen, grünlich schimmernden Blättchen aus.

Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab für:

0,1059 gr angew. Substanz, 0,3235 gr CO_2 u. 0,0506 gr H_2O

ferner für:

0,1569 gr angew. Substanz, 16,6 ccm N. B = 740 mm T = 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{24}N_4$:
C % = 83,39	83,60
H % = 5,31	4,92
N % = 11,77.	11,48.

Die Base färbt conc. Schwefelsäure grün, bei Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in blau um, und der Farbstoff fällt flockig aus. In Benzol und Äther ist sie leicht, in Alkohol schwerer mit bordeauxroter Farbe löslich. Die Lösung in Eisessig dagegen zeigt in dünnen Schichten ein schönes Blau, während dickere Schichten im durchscheinenden Lichte dunkelrot, im auffallenden Lichte blau erscheinen.

Wurde die Mutterlauge vom symmetrischen Anilidophenyl-rosindulin eingeengt, so schied sich nach einigem Stehen ein zweiter violetter Körper ab, welcher im Gegensatz zu dem zuerst erhaltenen salzs. Salz conc. Schwefelsäure violett färbte. Bei Zusatz von Wasser

wurde die Lösung bordeauxrot, und der Farbstoff schied sich aus. Die mit heisser Natronlauge und Wasser in Freiheit gesetzte Base wurde aus Benzol krystallisiert, woraus sie sich in schönen rotbraunen Nadeln abschied. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C % = 82,08, H % = 5,59, N % = 8,47.

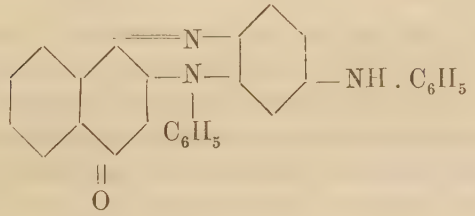
Leider gelang es nicht, den Körper aufzuklären und konnte, da die Bildung dieses Nebenproduktes keineswegs regelmässig auftrat, nur wenig davon erhalten werden.

Spaltung des symmetrischen Anilido-phenyl-rosindulins.

Wie schon früher erwähnt, entstehen bei der Spaltung der Induline mit conc. Salzsäure in Eisessiglösung, je nachdem ein oder zwei Moleküle Anilin abgespalten werden, alkaliunlösliche Indone und alkalilösliche Oxyindone.

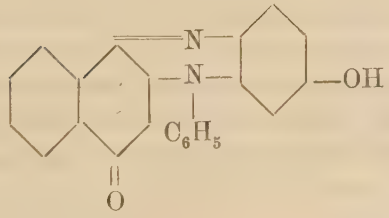
Im vorliegenden Falle waren also zu erwarten:

I.



Rosindon.

II.



Oxyrosindon.

Um die Spaltung auszuführen, wurden 2 gr salzs. symmetrisches Anilido-phenyl-rosindulin mit 10 ccm conc. Salzsäure und 10 ccm Eisessig in ein Rohr eingeschlossen und 8—10 Stunden auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte dann eine braune Farbe angenommen und enthielt neben der Flüssigkeit eine dunkelbraune, feste Masse. Er wurde in einen Kolben gespült und mit Natronlauge und Wasser versetzt. Beim darauffolgenden Aufkochen ging ein Teil der Substanz mit roter Farbe in Lösung und wurde abfiltriert. Die Lösung besass eine schöne, rotgelbe Fluorescenz.

Versetzt man die Lösung vorsichtig mit Essigsäure, so fällt das alkalilösliche Produkt in roten Flocken aus. Man krystallisiert aus abs. Alkohol, unter Zusatz von etwas Salzsäure um und erhält so das salzs. Salz des Oxyrosindons in schönen, grünroten Nadeln, welche zerrieben ein rotes Pulver bilden.

Die Stickstoffbestimmung ergab für:

0,1734 gr angew. Substanz, 10,7 ccm N. B = 745 mm T = 16°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{14}N_2O_2$. HCl:
N % = 7,05	7,47.

Der alkaliunlösliche Teil des Spaltungsproduktes wurde auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und im Soxhleth'schen Extraktionsapparat ausgelaugt. Da dieser Körper aber immer nur in sehr geringer Menge auftrat, so wurden weitere Versuche, das Rosindon auf diesem Wege zu gewinnen, aufgegeben.

$B_2(4)$-Anilido-$Nt_1(4)$-rosindon.

Um das Rosindon synthetisch darzustellen, liess ich 3 Moleküle α-Nitroso-α-naphtol, welches nach den Angaben von M. Ilinski[1]) dargestellt wurde, auf 2 Moleküle Diphenyl-m-phenylendiamin in abs. alkoholischer

[1]) B. 17, 2584.

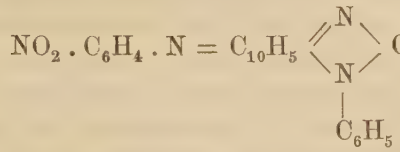
Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure einwirken.

Nach einigem Stehen in der Kälte fiel das salzs. Salz amorph aus und wurde abgesaugt. Es färbt conc. Schwefelsäure grün und ist in Alkohol mit violetter Farbe löslich. Die Base wurde aus der alkohol. Lösung durch Zusatz von heisser Natronlauge und Wasser amorph gefällt. Dieselbe färbt conc. Schwefelsäure grün, bei Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in blau um, und der Farbstoff fällt aus. In Alkohol löst sie sich nur zum Teil, und zeigt die violette Lösung eine prachtvoll blaue Fluorescenz.

Versuche, die amorphe Base aus Alkohol, Benzol u. s. w. krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl, auch eine Abänderung des Versuches, insoferne die Kondensation in der Hitze vorgenommen wurde, blieb resultatlos.

Es wurden nun Versuche angestellt, Rosinduline zu nitrieren.

Mononitrophenylrosindulin.



Zwei Gramm Phenylrosindulin wurden mit 50 gr engl. Schwefelsäure und einem Molekül feingepulverten Kalisalpeter längere Zeit auf ca. 50° erwärmt, und die Lösung in Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Xylol ausgekocht. Beim Verdunsten desselben fiel das Mononitrophenylrosindulin als krystallinisches Pulver aus und wurde aus Benzol als fast schwarze Blättchen mit grünem Reflex erhalten, welche conc. Schwefelsäure grün färben. Es löst sich in verd. Salzsäure viel schwerer als Rosindulin, und ist die Farbe gelbstichiger. Bei 250° sintert es zusammen und schmilzt bei 270°.

Die Analyse ergab für:

0,1548 gr angew. Substanz, 0,4288 gr CO_2 und 0,057 gr H_2O.

ferner für:

0,1631 gr angew. Substanz, 18,6 ccm N. B = 737 mm T = 16°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{18}N_3N \cdot O_2$:
C % = 75,54	76,02
H % = 3,64	4,07
N % = 12,88.	12,67.

Trinitrophenylrosindulin.

$$(NO_2)_3 . NC_6H_2 = C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} C_6H_4.$$

Erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit vom Mononitrophenylrosindulin, so wird sie hellorange und enthält einen zweiten Nitrokörper, der durch Zusatz von Wasser in roten Flocken ausfällt und sich in conc. Schwefelsäure violett löst. Er ist in Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem Benzol, sehr leicht in Xylol und Nitrobenzol, aus welch' Letzterem er auch umkrystallisiert wurde.

Um das Trinitrophenylrosindulin allein darzustellen, wurde Phenylrosindulin in Eisessig gelöst und rote rauchende Salpetersäure im Überschuss zugesetzt. Die anfangs gelbrote Lösung färbte sich fuchsinrot, bei weiterem Zusatz von Salpetersäure ging die Farbe in orange über. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, und schied sich das Trinitrophenylrosindulin als ein gelbroter flockiger Körper ab, der auf das Filter gebracht und mit Wasser gewaschen wurde. Man krystallisierte wie oben aus Nitrobenzol um, woraus sich das Trinitrophenylrosindulin in dunkelroten Nadeln abschied.

Die Analyse ergab für:

0,1250 gr angew. Substanz, 0,2900 gr CO_2 und 0,0373 gr H_2O

ferner für:

0,1689 gr angew. Substanz, 23,2 ccm N. B. = 742 mm T = 15°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{16}N_3(NO_2)_3$:
C % = 63,27	63,15
H % = 3,31	3,01
N % = 15,70.	15,80.

Spaltung des Mononitrophenylrosindulins.

Mononitrophenylrosindulin wird mit conc. Salzsäure und Eisessig unter Druck 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, welcher dann eine violettrote Farbe besitzt, wird in einen Kolben gespült und mit viel Wasser und Natronlauge im Überschuss versetzt. Es fällt dann ein roter flockiger Niederschlag aus, den man absaugt und mit Wasser wäscht. Das trockne amorphe Pulver löst man in Benzol, wobei eine beträchtliche Menge ungelöst bleibt. Aus der Benzollösung krystallisiert das Rosindon in schönen roten Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer. Die Krystalle geben in Schwefelsäure die dem Rosindon eigentümliche grüne bei durchscheinendem Licht rote Färbung. Auch stimmt der Schmelzpunkt, welcher bei 256° liegt, mit dem des Rosindons überein.

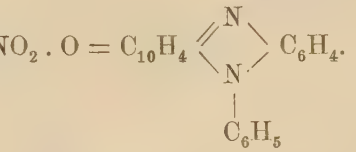
Spaltung des Trinitrophenylrosindulins.

Die Substanz wurde wieder mit Salzsäure und Eisessig unter Druck 3 Stunden auf 180° erhitzt.

Das Rohr enthielt dann eine tief carmarinrote Flüssigkeit, aus der sich bei Zusatz von Wasser und Alkali dunkelrote Flocken ausschieden, welche in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich ein krystallinischer Körper von grünrotem Schimmer aus, welcher in conc. Schwefelsäure wieder

die das Rosindon charakterisierende dichromatische Färbung zeigte.

Mononitrorosindon.



Gepulvertes Rosindon wurde in Eisessig gelöst, und zu der Lösung rote rauchende Salpetersäure tropfenweise hinzugefügt. Nachdem ein Überschuss von Salpetersäure vorhanden war, wurde die Lösung in Wasser gegossen, der voluminöse gelbrote Niederschlag coliert und mit Wasser gewaschen. Das amorphe, gelbrote Produkt färbt conc. Schwefelsäure violett, ist in abs. Alkohol und Eisessig schwer, in Benzol etwas leichter, in Nitrobenzol leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wurde das Mononitrorosindon in schönen dunkelroten Strahlenbüscheln erhalten, welchen aber trotz Auswaschens mit Alkohol und Äther ein intensiver Geruch nach Nitrobenzol anhaftete.

Da die Analysen zu ungenaue Zahlen ergaben, wurde einige Male aus Eisessig umkrystallisiert, und das jetzt als hellrote schöne Nadeln erhaltene Produkt ergab bei der Analyse für:

0,2097 gr angew. Substanz, 21,3 ccm N. B = 740 mm T = 15°

ferner für:

0,1529 gr angew. Substanz, 0,4019 gr CO_2 u. 0,0509 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{13}ON_2(NO_2)$:
C % = 71,68	71,93
H % = 3,69	3,54
N % = 11,63.	11,44.

Reduktion des Mononitrorosindons zu Amidorosindon.

Mononitrorosindon wird in kochendem Eisessig gelöst, und nach dem Erkalten portionsweise Zinkstaub zugegeben. Die anfangs rotgelbe Lösung färbt sich braun, dann rot und wird endlich farblos. Doch schon beim Filtrieren oxydiert sie sich wieder, färbt sich an der Luft rötlich und nimmt nach einigem Stehen eine tiefviolette Farbe an.

Macht man jetzt mit einigen Tropfen Natronlauge, unter Zusatz von viel Wasser, die Basis frei, so schlägt die Farbe in blau um, und der Farbstoff fällt aus. Man nimmt denselben mit Äther auf. Da der Farbstoff in Äther schwer löslich ist, so ist es zweckmässiger, den flockig ausgefallenen Farbstoff auf dem Filter zu sammeln und sich beim Umkrystallisieren des Soxhlet'schen Extraktionsapparates zu bedienen. Beim Verdunsten des Äthers krystallisiert der Farbstoff in sehr schönen, glänzenden dunkelblauen Blättern und Tafeln aus.

Er bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die einen blau, die anderen rotgelb gefärbt sind.

Die Analyse wurde mit chromsauren Blei ausgeführt und ergab für:

0,1384 gr angew. Substanz, 0,3958 gr CO_2 und 0,0656 gr H_2O

ferner für:

0,2064 gr angew. Substanz, 23 ccm N. B = 734 mm T = 21°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{15}N_3O$:
C % = 78,00	78,33
H % = 5,26	4,45
N % = 12,24.	12,46.

Da diese Analyse eine zu hohe Zahl für Wasserstoff aufweist, sei, um den Wasserstoffgehalt richtig zu stellen, noch folgende Analyse angeführt, bei welcher

die Substanz im Platinschiffchen mit Kupferoxyd verbrannt wurde.

Dieselbe ergab für:

0,1740 gr angew. Substanz, 0,4940 gr CO_2 und 0,0745 gr H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C %	= 77,43	78,33
H %	= 4,76.	4,45.

Lebenslauf.

Friedrich Denckmann, lutherischer Konfession, wurde geboren am 26. April 1868 als Sohn des Bierbrauereibesitzers Hermann Denckmann zu Minden in Preussen.

Er besuchte das dortige Gymnasium bis zum Jahr 1880 und darauf das Ratsgymnasium zu Osnabrück, welches er Ostern 1887 mit dem Zeugniss der Reife für Prima verliess.

Er bezog zunächst die technischen Hochschulen zu Hannover, München und Karlsruhe und setzte dann seine Studien vom W.-S. 1890 ab an der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen fort, wo er am 25. Juli 1894 promovierte.